

PAT-NO: JP358034092A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58034092 A

TITLE: PURIFICATION OF WASTE WATER CONTG.
HYDROXYLAMINE

PUBN-DATE: February 28, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAUCHI, TORU

UEDA, RYOHEI

SHIOJI, NORIO

FUKUNAGA, KAZUO

INT-CL (IPC): C02F003/34, C12R001/00

US-CL-CURRENT: 210/620, 210/631

ABSTRACT:

PURPOSE: To efficiently remove hydroxylamine, by bringing thiobacillus ferrooxidanse into contact with hydroxyl amine-contg. waste water held under an acidic condition, and aerating the waste water using oxygen and/or air.

CONSTITUTION: Fe<SP>2+</SP> is supplied to a thiobacillus ferrooxidanse (bacteria TF)- cultivating vat 12 by a Fe<SP>2+</SP> supply means 11, while the bacteria TF are introduced into a hydroxyl amine-treating cell 14. Hydroxyl amine-contg. waste water is introduced into the purifying cell 14 by a supply means 13. Water purified in the purifying cell 14 is fed together with the bacteria TF through a solid-liquid separating means 15. The purified water is discharged by a purified water-discharging means 16. Bacteria TF-contg. sludge is partially disposed outside the treating system by a sludge-disposing means 17, while the remainder is fed toward the bacteria TF-cultivating vat 12 by a

sludge-returning means 18.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (2):

CONSTITUTION: Fe²⁺ is supplied to a thiobacillus ferrooxidanse (bacteria TF)- cultivating vat 12 by a Fe²⁺ supply means 11, while the bacteria TF are introduced into a hydroxyl amine-treating cell 14. Hydroxyl amine-contg. waste water is introduced into the purifying cell 14 by a supply means 13. Water purified in the purifying cell 14 is fed together with the bacteria TF through a solid-liquid separating means 15. The purified water is discharged by a purified water-discharging means 16. Bacteria TF-contg. sludge is partially disposed outside the treating system by a sludge-disposing means 17, while the remainder is fed toward the bacteria TF-cultivating vat 12 by a sludge-returning means 18.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—34092

⑤ Int. Cl.³
C 02 F 3/34
C 12 R 1/00

識別記号
CDV

庁内整理番号
7917—4D
6760—4B

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ヒドロキシルアミン含有廃水の処理方法

⑯ 特 願 昭56—132111

⑰ 出 願 昭56(1981)8月25日

⑱ 発 明 者 山内徹
高砂市荒井町新浜二丁目1番1
号三菱重工業株式会社高砂研究
所内

⑲ 発 明 者 植田良平
高砂市荒井町新浜二丁目1番1
号三菱重工業株式会社高砂研究
所内

⑳ 発 明 者 塩地則夫
高砂市荒井町新浜二丁目1番1
号三菱重工業株式会社高砂研究
所内

㉑ 発 明 者 福永和雄
神戸市兵庫区小松通5丁目1番
16号菱重環境流通エンジニアリ
ング株式会社内

㉒ 出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号

㉓ 復代理人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ヒドロキシルアミン含有廃水の処理方法

2. 特許請求の範囲

チオパチルス属のフエロオキシダンスをヒドロキシルアミン含有廃水に接触させ、接触時の廃水のpHを酸性に保ち、酸素及び/又は空気により曝気することを特徴とするヒドロキシルアミン含有廃水の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、廃水に含まれるヒドロキシルアミン(NH_2OH)の処理方法に関するものである。

ヒドロキシルアミン含有廃水の典型例として、重油や石炭等を燃料とする発電用ボイラにおいて発生する燃焼ガスの湿式脱硝廃水や湿式脱硝脱硝廃水があげられる。ヒドロキシルアミンは化学的酸素要求量(COD)の原因物質であり、また窒素化合物でもあるため、廃水の(COD)及び窒素規制の面から処理が必要である。しかるに従来の一般的廃水処理法(COD、88除去対象)で

ある活性汚泥法、凝集沈殿法、砂ろ過法、活性炭処理法ではヒドロキシルアミンは全く除去されない点が問題であつた。

そこで近年は化学処理法として NO_2^- 塩を酸化剤としてヒドロキシルアミンを分解除去する方法が提案されていた。この方法のフローシートを第1図に示す。第1図において処理槽1にヒドロキシルアミン含有廃水2を流入させ酸化剤として NO_2^- 塩を NO_2^- 塩供給手段5により供給し、攪拌手段6によつて処理槽1内を攪拌し、更に処理条件を最適化するために、酸アルカリ供給手段4、及び、熱源供給手段5によつて、槽内のpHと温度を制御するものであり、処理水排出ライン7から処理水を得るものである。

処理槽内1での反応は



の如くであり、ヒドロキシルアミンをガスと水に酸化分解し除去するものである。

しかし、上記 NO_2^- 塩による酸化方法は次のような欠点があつた。

(1) NO_3^- 塩を廃水中のヒドロキシルアミンと等モル濃度になるように供給する必要があるが、ヒドロキシルアミン濃度は経時的に変動をするため連続的な制御が難しい。即ち〔1〕式より NO_3^- 塩が不足するとヒドロキシルアミンが処理水中に残存し、一方 NO_3^- 塩が過剰では処理水中に NO_3^- 塩が残存する。この結果 NO_3^- 塩又はヒドロキシルアミンが COD の値に出現し、又、窒素化合物でもあることから COD や N 規制を満たすことがむずかしい。

(2) 〔1〕式の反応は常温では遅く、急速な反応とするためには $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 以上に加熱してやる必要があり、加熱のためのコストが少なくない。

(3) 〔1〕式により生成する N_2O ガスは笑気ガスともよばれ、人体を麻痺させる恐れがある。

そこで本発明者らは、ヒドロキシルアミンの分解除去において、制御が容易で常温でも速かに分解できる方法を発明すべく研究に着手し、一番簡単な酸化剤である酸素によつてヒドロキ

されている。処理槽 1 に実験用培地 2 L を加え、次にチオパチルスフェロオキシダンス（以下 T・F 菌と略す）を含む汚泥を乾燥重量として 2 g 加えた後、処理槽 1 内の pH を酸・アルカリ供給手段 4 によつて pH 2~3 に保ち、温度調節器付ヒータ 9 によつて水温を 30°C に保ち、曝気手段 8 によつて培地中の溶存酸素濃度を 3 ppm 以上に保つて処理を行つた。そして、処理を行いながら、定期的に培地の一部を採取し水質分析を行つた。

ここで、実験に用いた培地の条件を表 1 に示す。

シルアミンを酸化分解する微生物について種々調査探索を行つた結果、自然界にこの目的に合致する微生物が存在することがわかつた。

[Kazumi Imai et al, Proc IV IFB: Ferment Technol Today (1972)]

この微生物は酸性鉱山廃水中から分離され、チオパチルス属のフェロオキシダンスと同定される細菌である。本菌は酸性溶液中で酸素又は空気を吹きこむと溶液中の第 1 鉄イオン (Fe^{2+}) を第 2 鉄イオン (Fe^{3+}) に酸化し、この反応からエネルギーを得て増殖する点が特徴であるが、加えてヒドロキシルアミンを酸化分解する能力をも持つことがわかつてゐる。（上記文献参照）

そこで発明者らは本菌を廃水処理に適用するため一連の実験を行つた。

回分処理実験

実験装置として第 2 図に示すものを用いた。第 2 図において、5 L の容積をもつ処理槽 1 に酸・アルカリ供給手段 4、空気又は酸素を供給する曝気手段 8、温度調節器付ヒータ 9 が付加

表 1

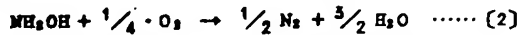
実験番号	成 分	濃 度
Run 1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2000 ppm as Fe^{2+}
Run 2	$(\text{NH}_4\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	200 ppm as NH_4OH
Run 3	$(\text{NH}_4\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200 ppm as NH_4OH 2000 ppm as Fe^{2+}
Run 1~3 に 共通成分と して加える。	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ K_2HPO_4 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Na_2SO_4	20 ppm 10 ppm 50 ppm 10000 ppm

実験結果

①：あらかじめ Fe^{2+} を基質として馴致しておいた T・F 菌を用い表 1 の Run 1 の培地で処理をしたところ、培地中の Fe^{2+} は急速に Fe^{3+} まで酸化され、10 時間以内に Fe^{2+} は 2000 ppm から 1 ppm 以下まで減少した。この結果を第 3 図に示す。

②：次に①と同じく馴致した T・F 菌を用い、表 1 の Run 2 の培地で処理をしたところ、培地

中の NH_4OH は急速に減少し 5 時間以内に NH_4OH は 200 ppm から 1 ppm 以下まで減少した。この結果を第 4 図に示す。窒素の収支からヒドロキシルアミンは酸化分解されて次式に従い、 N_2 ガスの状態で処理槽から外気に放散されていることがわかった。



③：続いて②の実験終了時に曝気を停止し、T・F 菌を処理槽 1 の底部に沈澱させ、上澄水である培地のみをとり除いた後、表 1 の Run 2 の培地を処理槽 1 に加えて処理実験を行ないその後更に 2 回同様の実験をくり返した。この結果を第 5 図に示す。これより、 Fe^{2+} を基質として馴致した T・F 菌のヒドロキシルアミン処理能力は回数（又は時間）をおつて低下していくことがわかった。又、T・F 菌の菌体量がヒドロキシルアミンを処理することによつて増殖する傾向がないこともわかり、T・F 菌の菌体量を増やし、ヒドロキシルアミン処理能力を維持するためには、 Fe^{2+} を基質と

して Fe^{2+} への反応を行わせる T・F 菌本来の生活反応が必要と考えられた。

④：そこで次に、あらかじめ Fe^{2+} を基質として馴致しておいた T・F 菌を用い、表 1 の Run 3 の培地で処理した。この培地には、ヒドロキシルアミンと Fe^{2+} の両者が含まれている。この結果を第 6 図に示す。これよりヒドロキシルアミンは急速に減少するものの、 Fe^{2+} はほとんど減少せず、 Fe^{2+} の酸化反応にヒドロキシルアミンは妨害効果があると考えられた。又、培地のみをとりかえくり返し同じ処理を行つても Fe^{2+} はほとんど減少せず、ヒドロキシルアミンの減少速度も徐々に低下していった。

⑤：このため Fe^{2+} とヒドロキシルアミンの並行処理をとりやめ表 1 の Run 1 の培地と、Run 2 の培地を交互に用い Fe^{2+} 及びヒドロキシルアミンがそれぞれ除去されてから（ヒドロキシルアミンは 10 ppm 以下であること。）培地を交換し処理をつづけると T・F 菌の菌体量はほ

ぼ一定か、やや増える傾向となり、処理は第 3 図と第 4 図のパターンを安定してくり返す結果となつた。

以上の実験結果の知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はチオパテルス属のフェロオキシダンスをヒドロキシルアミン含有廃水に接触させ、接触時廃水の pH を酸性に保ち、酸素及び／又は空気により曝気し、廃水中のヒドロキシルアミンを酸素と水に分解するヒドロキシルアミン含有廃水の処理方法を要旨とするもので、その好ましい実施態様としては、上記方法でチオパテルス属のフェロオキシダンスを用いてヒドロキシルアミン含有廃水を処理する際、該チオパテルス属のフェロオキシダンスとヒドロキシルアミン含有廃水とを接触する前または接触した後、第 1 鉄イオンを該チオパテルス属のフェロオキシダンスに接触させることが推奨され、更に好ましい実施態様としては第 1 鉄イオンと該チオパテルス属のフェロオキシダ

スの接触の際には、ヒドロキシルアミンの存在が 10 ppm 以下である状態で行うことである。

本発明方法は、湿式排酸脱硝廃水、湿式排酸脱硫酸脱硝廃水の処理に適用できるばかりでなく、その他のヒドロキシルアミン含有産業廃水の処理に適用しうる。

以下、実施例をあげて本発明を更に詳述する。

実施例 1

第 7 図に示すフローに従つて実施した。こゝで T・F 菌培養槽 1 2 に Fe^{2+} 供給手段 1 1 で Fe^{2+} を供給し、培養した T・F 菌は、ヒドロキシルアミン処理槽 1 4 に導く。ヒドロキシルアミン含有廃水を供給手段 1 3 によつて、処理槽 1 4 に導く。処理槽 1 4 で処理された水と T・F 菌とは固液分離手段 1 5 を経て、処理水排出手段 1 6 で処理水は排出され、T・F 菌を含む汚泥は、1 部汚泥廃棄手段 1 7 にて処理系外に廃棄され、残りは T・F 菌培養槽 1 2 に向つて汚泥返送手段 1 8 によつて送られる。1 9 は空気又は酸素による曝気手段を示す。

上記フローにおいて表2の条件で連続通水したところ通水翌日以降30日間の運転中、処理水ヒドロキシルアミン濃度1ppm以下と安定した処理性能が確認された。この間処理水中の Fe^{2+} も1ppm以下であつた。

表 2

項 目	条 件
T・F菌培養槽12	5L } いずれも pH 2~3 水温 30℃、 溶存酸素 5ppm以上
ヒドロキシルアミン 処理槽14	
Fe^{2+} 供給量	2000 ppm, 5L/日
ヒドロキシルアミン 供給量	200 ppm, 5L/日
固液分離手段15	5L (沈殿槽)

実施例2

第8図に示すフローに従つて実施した。こゝではヒドロキシルアミン含有廃水供給手段13によつて、ヒドロキシルアミン処理槽14に廃

水を導き、押し出流れ型の曝気処理を行つたあと、廃水に Fe^{2+} 供給手段11で Fe^{2+} を供給する。即ち、処理槽14の前半でヒドロキシルアミンを低減させた後処理槽14の後半を利用してT・F菌の培養を図るものである。固液分離手段15のまわりは第7図のフローと同様である。

第8図のフローにおいて、ヒドロキシルアミン処理槽を10Lとし、このうち5LをT・F菌培養に使い、他の条件を上記表2と同様にして連続通水したところ、上記と同じく処理水ヒドロキシルアミン濃度1ppm以下の安定した処理性能が得られた。

以上、説明したところから明らかなように、本発明は以下のような効果を奏する。

- (1) NO_3^- 塩を酸化剤とする化学処理法では流入してくるヒドロキシルアミン量に比例して NO_3^- 塩を注入する必要があるが、本方法では、酸素又は空気を処理槽の攪拌が可能な程度に供給するだけでよく余剰の酸素は大気へ放出される。従つて操作が簡単である。

- (2) 本方法はほぼ常温で最も効率よくヒドロキシルアミンの処理がすすむので、加温設備や加温エネルギーが、全く不要か又はごくわずかで済む。
- (3) ヒドロキシルアミンの分解生成物は化学処理法では N_2O （笑気ガス）であるが、本方法では N_2 ガスで全く無害であるので、処理量が多量であつても無処理で放出できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、 NO_3^- 塩によるヒドロキシルアミン含有廃水の従来の処理フローを示し、第2図は本発明の基礎となるチオパチルス属のフェロオキシダンスの生物学的挙動を調査するために使用した装置を示す。第3図～第6図は、第2図の装置を使用して得られたチオパチルス属のフェロオキシダンスの作用を示すグラフ、第7図及び第8図は本発明の実施態様を示すフローである。

復代理人 内 田 明
復代理人 萩 原 亮 一

図 1

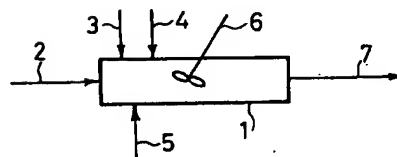
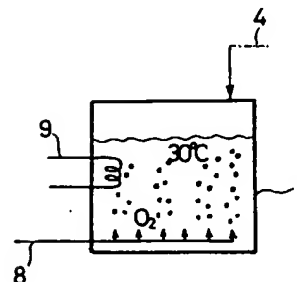
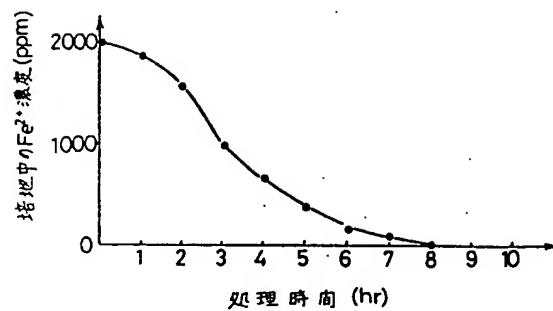


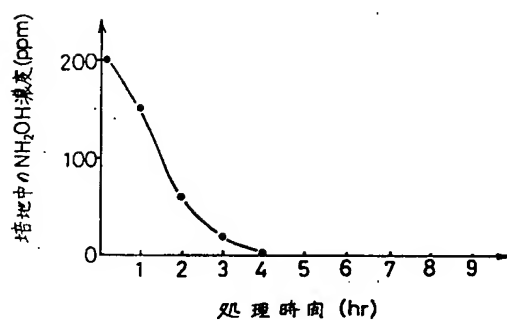
図 2



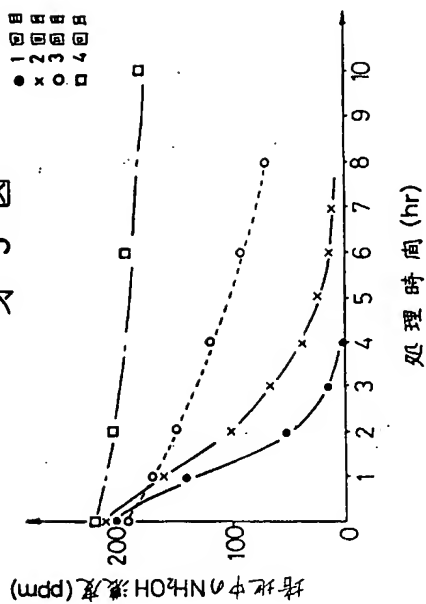
* 3 *



* 4 *



* 5 *



* 6 *

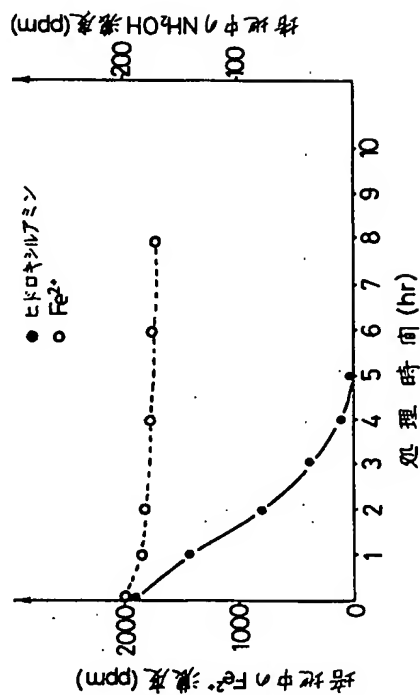


図 7

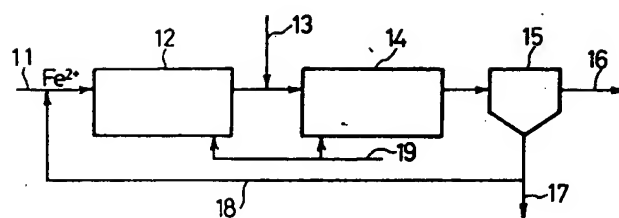


図 8

